

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-254650

(43)Date of publication of application : 19.09.2000

(51)Int.Cl.

C02F 1/46
C02F 1/42
C02F 1/50
C02F 1/72
C02F 1/76
C02F 1/78
C25B 1/26
C25B 1/30
C25B 11/03
C25B 11/06
C25B 15/08

(21)Application number : 11-067878

(71)Applicant : PERMELEC ELECTRODE LTD

(22)Date of filing : 15.03.1999

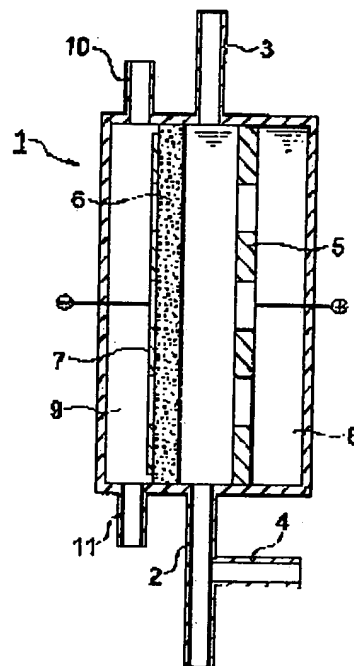
(72)Inventor : UNO MASA HARU
WAKITA SHUHEI
NAKAMATSU HIDEJI
NISHIKI YOSHINORI

(54) WATER TREATMENT AND WATER TREATMENT DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water treatment method in which it is difficult to deposit metal and liquid to be treated can be treated with higher efficiency than that in the conventional method and to provide a device therefor.

SOLUTION: Oxygen-containing gas is fed to a cathode 6 to produce hydrogen peroxide, and also inorganic acid is fed from an acid solution addition port 4 to an anode 5 to produce an oxidation product such as hypochlorous acid, etc., and then the liquid to be treated is treated with both compounds. Thus, the sterilizing power is enhanced and also the vicinity of a cathode 6 surface is kept in acidity from neutrality with acidity of the coexisting oxidation product and a deposition of metal hydrate is restrained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-254650
(P2000-254650A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-グ-ト (参考)
C 0 2 F 1/46	Z A B	C 0 2 F 1/46	Z A B Z 4 D 0 2 5
1/42		1/42	H 4 D 0 5 0
1/50	5 3 1	1/50	5 3 1 P 4 D 0 6 1
			5 3 1 Q 4 K 0 1 1
			5 3 1 R 4 K 0 2 1
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-67878
(22) 出願日 平成11年3月15日 (1999.3.15)

(71) 出願人 390014579
ベルメレック電極株式会社
神奈川県藤沢市遠藤2023番15
(72) 発明者 宇野 雅晴
神奈川県藤沢市石川1145番地B-102
(72) 発明者 脇田 修平
神奈川県藤沢市辻堂元町5-5-9、I I
- 3
(72) 発明者 中松 秀司
神奈川県藤沢市大庭5439-4
(74) 代理人 100086726
弁理士 森 浩之

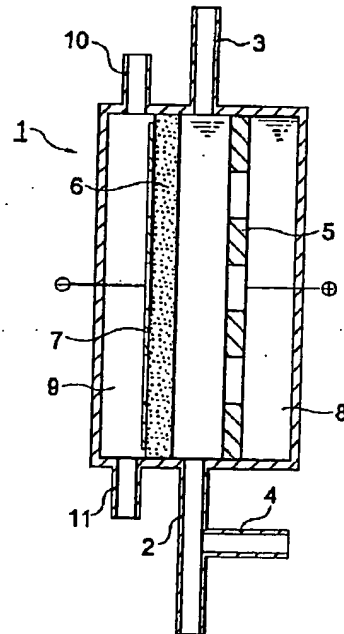
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水処理方法及び水処理用装置

(57) 【要約】

【課題】 従来の過酸化水素による水処理では殺菌力が不十分であったり、アルカリ雰囲気下で過酸化水素が生成するため、不純物として含まれる金属イオンが金属水酸化物として陰極表面に析出して有効面積が減少したりする。

【解決手段】 陰極6に酸素含有ガスを供給して過酸化水素を生成させ、かつ陽極5に酸溶液添加口4から無機酸を供給して次亜塩素酸等の酸化生成物を生成させて、前記両化合物により被処理液の処理を行う。これにより殺菌力が向上するとともに共存する酸化生成物の酸性により陰極表面近傍も中性から酸性に維持されて金属水酸化物の析出が抑制される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰極に酸素含有ガスを供給しながら酸を含む被処理液に通電し、生成する過酸化水素及び酸化生成物により前記被処理液を電気化学的に処理することを特徴とする水処理方法。

【請求項2】 無機酸を被処理液に添加して酸を含む被処理液を作製する請求項1に記載の水処理方法。

【請求項3】 陰極としてガス拡散電極を、陽極として導電性ダイヤモンドをそれぞれ使用する請求項1に記載の水処理方法。

【請求項4】 電解槽に供給される被処理液に含まれる多価のカチオンを予め除去するようにした請求項1に記載の水処理方法。

【請求項5】 多価のカチオンを予め除去する手段がキレート樹脂である請求項4に記載の水処理方法。

【請求項6】 無機塩を電解して酸とアルカリを合成する隔膜式電解槽、及び陰極に酸素含有ガスを供給して生成する過酸化水素により、被処理液導入口から供給される被処理液を電気化学的に処理し処理済水を処理済水取出口から取出す水処理用電解槽を含んで成り、前記隔膜式電解槽で得られる酸溶液及びアルカリ溶液を前記被処理液導入口及び処理済水取出口のそれぞれに供給することを特徴とする水処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被処理液を十分に処理して殺菌等の効果を上げるための水処理方法及び水処理用装置に関する。

【0002】

【従来の技術】産業、生活廃棄物に起因する大気汚染、河川、湖沼の水質悪化などにより環境や人体への影響が憂慮され、その問題解決のための技術的対策が急務となっている。例えば飲料水処理、下水処理、廃水処理において、その脱色やCOD低減、殺菌のために塩素などの薬剤が投入されてきたが、多量の塩素注入による新たな危険物質、即ち環境ホルモン（外因性内分泌攪乱物質）、発ガン性物質などが生成するため、前記薬剤の使用は禁止される傾向にある。また廃棄物の焼却処理では燃焼条件によって廃ガス中に発ガン性物質（ダイオキシン類）が発生し生態系に影響するため、その安全性が問題視されている。これを解決するために新規な方法が検討されている。電解法はクリーンな電気エネルギーを利用して、電極表面で化学反応を制御することにより、水素、酸素、オゾン、過酸化水素などを発生させ、被処理物質を間接的に分解するか、該物質を電極に吸着し、直接的に電気分解することが可能であり、従来から廃水処理として利用されている。

【0003】陽極での酸化反応では、水処理に有効な酸化剤（有効塩素、オゾンなど）が生成し、一部OHラジカルなどの活性種も発生することが知られており、活性

水、機能水、イオン水、殺菌水などの名称で汎用されている（強酸性電解水の基礎知識、オーム社）。電極や反応対象物などの詳細は、電気化学、62巻、1084～（1992）やJournal of Applied Electrochemistry, vol.21, 104, (1991)などに示されているが、電極の性能によっては、十分に対象物質を分解できない場合があることが指摘されている。一般的に水溶液での電気分解での陽極酸化反応は、水が原料となる電解生成物ができるが、水の放電に対して反応性の高い電極触媒では、他の共存物質の酸化が容易には進行しないことが多い。酸化を行う電極には酸化鉛、酸化錫、白金、DSA、カーボンなどがあり、還元を行う電極には、鉛、鉄、白金、チタン、カーボンなどがある。電極基体として使用しうる材料は、長寿命の観点と被処理液の汚染が起きないように耐食性を有することが必要であり、陽極給電体としてはチタンなどの貴金属、その合金に限定され、電極触媒としても白金、イリジウムなどの貴金属及びそれらの酸化物に限定される。しかしながらこれらの高価な材料を用いても、電流を流すと電流密度、時間に応じて消耗し、溶液中に流出することが知られており、より耐食性に優れた電極が望まれている。

【0004】一方陰極反応は通常水の還元による水素発生である。水素は還元力があり、用途によっては利用価値がある。しかしながら処理水中の有機物を分解するには不十分であり、また水素は濃度によっては爆発する危険がある。一方酸素が存在すると陰極反応として酸化ガスの還元反応が優先的に進行し、過酸化水素を生成できる。前述したように、直接電解と被処理液が接触することによる電解処理の効果も期待でき、例えば活性の高い1電子還元生成物であるスーパーオキシドアニオン（ O_2^- ）の作用も期待できる。過酸化水素は、食品、医薬品、パルプ、繊維、半導体工業にとって、欠くことのできない基礎薬品として有用である。特に過酸化水素の今後の用途として電子部品の洗浄や、医療機器、設備の殺菌処理などが注目されている。アントラキノン法により合成されているが、過酸化水素自体は不安定であり、長期間の保存が不可能であり、又輸送に伴う危険性、汚染対策の面から、オンサイト型の装置の需要が高まっている。電解法はその用途に最適である。

【0005】Journal of Applied Electrochemistry Vol.25,613-(1995)では、各種電解生成方法の比較が示されている。これらの発生方法はいずれもアルカリ水溶液の雰囲気中で効率良く得られるため、原料としてのアルカリ成分を供給する必要がありKOHやNaOHなどのアルカリ水溶液が必須である。Journal of Electrochemical Society Vol.140,1632-(1993)では、ホルムアルデヒドの電解過酸化水素による分解が報告されている。Journal of Electrochemical Society Vol.141,1174-(1994)では、純水を原料とするイオン交換膜を用いる電解でオゾンと過酸化水素をそれぞれ陽極と陰極で合成する手段

が提案されているが、電流効率が小さく実用的でない。これらの方法を高圧下で行うと合成効率が增加することも報告されているが、安全性の面からやはり実用的でない。パラジウム箔を用いる電解方法も提案されているが、濃度が低く価格的にも用途に制限がある。水道水、井戸水、海水などの金属イオンを多く含む処理対象では、陰極表面に水酸化物が沈殿することがある。これを防ぐために、前段階として電気透析や逆浸透膜などを用いてそれらを低減する装置が必須であり、酸を供給して洗浄などを定期的に行う必要があり、薬液の管理が手間であった。

【0006】水道水、井戸水などの伝導度は小さいため、槽電圧に占める抵抗損失が無視できない。又電極反応有効面が限定されるため、伝導度を高めることが好ましく、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどの塩を溶解させることが従来から行われている。しかしながら水道水、井戸水、海水などの金属イオンを多く含む被処理液では、陰極表面に水酸化物が沈殿し反応が阻害される恐れがある。これを防ぐために、前段階として前記電気透析等を用いると、装置コストの増加となり、又それらを低減する方法として酸を供給して洗浄などを定期的に行う必要があり、薬液の管理が手間であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように電気化学的手法によりオゾンや過酸化水素を発生させて、これらの薬剤により被処理液を処理して該被処理液の殺菌や各種改質を行うことは従来から広く行われている。しかし殺菌力が不十分であったり、通常の運転条件であるアルカリ性下では被処理液中に含まれることがある金属イオンが陰極還元されて金属として陰極表面に析出しやすいという問題点がある。本発明は、金属が析出しにくかつ従来にない高効率で被処理液を処理できる水処理方法及び装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明方法は、陰極に酸素含有ガスを供給しながら酸を含む被処理液に通電し、生成する過酸化水素及び酸化生成物により前記被処理液を電気化学的に処理することを特徴とする水処理方法であり、本発明装置は、無機塩を電解して酸とアルカリを合成する隔膜式電解槽、及び陰極に酸素含有ガスを供給して生成する過酸化水素により、被処理液導入口から供給される被処理液を電気化学的に処理し処理済水を処理済水取出口から取出す水処理用電解槽を含んで成り、前記隔膜式電解槽で得られる酸溶液及びアルカリ溶液を前記被処理液導入口及び処理済水取出口のそれぞれに供給することを特徴とする水処理装置である。

【0009】以下本発明を詳細に説明する。本発明の対象となる被処理液には、半導体洗浄水等の電子機器用水の他に、水道水や井戸水等の飲料水や生活廃水が含ま

れ、他の各種用水にも適用できる。本発明は、被処理液の殺菌処理の際に従来から使用されている電解生成過酸化水素による処理を改良し、更に効率良くかつ安定した被処理液処理を可能にするものである。水及び酸素のみを供給する通常の水電解の電極反応は次の通りである。オゾンや過酸化水素は酸化力のあるOHラジカルなどの発生原料である。

陽極： $2\text{H}_2\text{O}=\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}$ (1.23V)

$3\text{H}_2\text{O}=\text{O}_3+6\text{H}^++6\text{e}$ (1.51V)

$2\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}$ (1.78V)

陰極： $\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}=\text{H}_2\text{O}_2$

被処理液に例えば塩酸を添加すると陽極では次の通り次亜塩素酸が生成する。

$2\text{Cl}^-=\text{Cl}_2+2\text{e}$

$\text{Cl}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{HCl}+\text{HClO}$

又硫酸を添加すると次の通り過硫酸が生成する。 $2\text{SO}_4^{2-}=\text{S}_2\text{O}_8^{2-}+2\text{e}$ 硫酸イオンは陰極でイオウや硫化水素を生成することがある。

$\text{SO}_4^{2-}+8\text{H}^++6\text{e}=4\text{H}_2\text{O}+\text{S}$

$\text{S}+2\text{H}^++\text{e}=\text{H}_2\text{S}$

【0010】一般に水溶液での電気分解の陽極酸化反応は水を原料とする電解生成物が生ずるが、水の放電に対して反応性の高い電極触媒では他の共存物質の酸化が容易には進行しないことが多い。前述の3種類の陽極反応のうち、最も過電圧の高い過酸化水素生成を有利に進められる触媒としては、酸化鉛、酸化錫、白金、DSA、カーボンなどがあり、これらの触媒はそのまま板状として用いるか、チタン、ニオブ、タンタルなどの耐食性を有する板、金網、粉末焼結体、金属繊維焼結体上に、熱分解法、樹脂による固着法、複合めっき法などにより触媒量が $1\sim 500\text{g}/\text{m}^2$ となるように形成して電極とする。陽極集電体としてはチタンなどの非金属及びその合金が望ましい。しかしこれらの高価な材料を使用しても電流を流すと電流密度や時間に応じて消耗する。黒鉛や非晶質カーボン材料は従来から電極材料として用いられているが、消耗が激しく特に陽分極では著しい消耗がある。

【0011】前述の陽極材料以外に使用可能な材料としてダイヤモンドがあり、この材料は熱伝導性、光学的透過性、耐高温性及び耐酸化性に優れており、特にドーピングにより電気伝導性の制御も可能であることから、半導体デバイス、エネルギー変換素子として有望視されている。又ダイヤモンドは電気化学用電極として酸性溶液中で安定であり、 NO_x のアンモニアへの還元や有機廃水の分解にも使用できる。このダイヤモンド触媒は水の分解反応に対しては不活性で、酸化反応では酸素以外にオゾンや過酸化水素を生成するため、前述の安定性と合わせて本発明で使用可能な有力な陽極である。生成する過酸化水素の濃度は、酸素含有ガスの供給量、水量及び電流密度を調節することにより、 $0.1\sim 1000\text{ppm}$ (1000ppm は 0.1 重量%)の範囲で制御可能である。酸素含有ガス

の供給量は酸素の理論量の1~2倍程度が良い。

【0012】本発明で使用可能な陰極は特に限定されないがガス拡散電極の形態とすることが最も好ましく、カーボン粉末を原料として導電性電極基体を作製し、これを使用してガス拡散電極を製造する。この場合ガス供給層を電極内部に作製し、裏面からガスを供給するように構成することが望ましい。陰極表面には、反応ガスや液の供給及び除去を速やかに行うために疎水性や親水性の材料を分散担持することが好ましい。陰極触媒としては、金、貴金属及びその酸化物又は黒鉛や導電性ダイヤモンド等のカーボン類がある。又ポリアニリンやチオール(SH含有有機物)などの有機材料でも良い。それらの触媒はそのまま板状として用いるか、ステンレス、ジルコニウム、銀、カーボンなどの耐食性を有する板、金網、粉末焼結体、金属繊維焼結体上に、熱分解法、樹脂による固着法、複合めっき法などにより触媒量が1~1000g/m²となるように形成して電極とする。陰極集電体としてはカーボン、ニッケル、チタンなどの金属、その合金や酸化物が好ましく使用される。疎水性のシートを陽極と反対側の陰極裏面に形成すると反応面へのガス供給が制御でき効果的である。

【0013】このガス拡散電極は陽イオン交換膜等の隔膜に密着させて使用することもでき、両者間の距離を最小に維持できるので、これにより電解電圧も最小にすることができる。但し生成した陰極液は、ガス拡散電極を通してイオン交換膜とは反対側に抜くこと、又ガス供給は液抜き側から行うため、構造としては僅かに複雑になる。前記ガス拡散電極と隔膜の密着は前もって機械的に結合させておくか、あるいは電解時に0.1から30kg/cm²程度の圧力を与えれば良い。陰極液の電導度が低いと、槽電圧の増加となり又電極寿命の短縮化を引き起こす。この場合ガス拡散電極からの材料汚染を防止するためにもイオン交換膜などに接合する構造が最も好ましい。前記陽極及び陰極は前述の通り隔膜で区画して2室型水処理用電解槽を構成することが望ましい。これは極間距離短縮のためだけでなく、陰極で生成する過酸化水素が陽極に移行して酸化され水と酸素に分解されることを防止して高効率で過酸化水素を製造することも意図し、更に液の電導度が低い場合でも電解を速やかに進行させる。

【0014】使用可能な隔膜としては中性隔膜やイオン交換膜があり、該イオン交換膜にはフッ素樹脂系及び炭化水素樹脂系があり、過酸化水素のような酸化剤に耐久性を有するフッ素樹脂系のイオン交換膜を使用することが望ましい。代表的な陽イオン交換膜として、デュボン社製の商品名ナフィオン115、117、315、350等のパーフルオロスルホン酸系の膜がある。固体のイオン交換能を有する多孔性材料として、市販のイオン交換樹脂を利用できる。電解槽の材料は、耐久性及び過酸化水素に対する安定性の観点から、ガラスライニング材料、カーボン及び耐食性の優れたチタンやステンレス留守、PTF

E樹脂などが好ましい。電解条件のうち、温度は5から60℃が好ましく、電流密度は0.1~100A/dm²が好ましい。電極間距離は抵抗損失を低下させるためになるべく小さくすべきであるが、水を供給する際のポンプの圧力損失を小さくし、圧力分布を均一に保つために、前記極間距離は、1~50mm程度が望ましい。

【0015】このような構成から成る電解槽に被処理液を供給する際に本発明では無機酸を添加する。該無機酸は陰極表面のアルカリ性に起因する金属水酸化物の析出を抑制する機能も有するため陽極室側に添加して、殺菌効果の高い次亜塩素酸や過硫酸を得る以外に陰極室側にも添加することが望ましい。該無機酸としては、塩酸や硫酸が好ましく使用でき、塩と酸の混合物でも良い。酸濃度は陰極表面のpHが9以下になるように供給することが望ましく、0.01~100mM(pHで1~5)の濃度が好ましい。添加は被処理液が電解槽に入る前が好ましいが、電解槽内に供給しても良い。これにより電解槽で生成する過酸化水素と添加される無機酸の相乗効果により供給される被処理液が十分に殺菌処理される。更に、電解槽内特に陰極室内が酸性に維持されるため、従来の水処理の大きな問題点であった金属水酸化物の陰極表面への析出がなく、該水酸化物の除去のために運転を停止する等の不都合が無くなる。酸添加は連続して行っても良いが、被処理液中の不純物が少ない場合などは間欠的に添加しても良い。

【0016】又酸の保存管理の手間を省くために無機塩の水溶液を隔膜式電解槽で電解して酸とアルカリを合成し、該酸を前記被処理液に前記無機酸と同様に添加し、前記隔膜式電解槽の出口より下流側で処理済の被処理液に前記アルカリを添加すると、電解槽内が酸性に維持されて前記効果が生じるとともに電解槽から取り出された被処理液の液性が中性又はそれに近い値に維持できるため、通常の用途に最も適した被処理液が得られる。前記隔膜式電解槽は、従来から公知のものを使用すれば良く、隔膜が1枚の2室型、隔膜が2枚で中間室と陽極室の間に陰イオン交換膜を中間室と陰極室の間に陽イオン交換膜を設置した3室型のいずれでも良い。添加する無機塩としては、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどがある。中間室に塩化ナトリウム水溶液を供給したときの酸アルカリ生成反応は、 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{HCl}$ であり、陽極室で生成する前記酸を前記電解槽の好ましくは入口に又は入口より上流側で添加する。

【0017】金属水酸化物を生じさせない他の方法として、従来から公知のキレート樹脂による多価の金属イオン除去法の利用が可能である。これはイオンによりキレート化の選択性が異なることを利用した多価イオンの分離回収方法であり、例えば最初にキレート樹脂をNa型にしておくと、置換後にはNaイオンが生じ、液の伝導性が維持できるため、後段の電解には好都合である。使

7
用後は酸とアルカリ添加洗浄処理により性能を回復できる。

【0018】

【発明の実施の形態】次に本発明の好ましい実施形態を説明する。図1は本発明方法で使用できる水処理用電解槽の一例を示す縦断面図である。水処理用電解槽1は、底板中央に被処理液導入口2を又天板中央に処理済水取出口3をそれぞれ有し、前記被処理液導入口2は分岐して酸溶液添加口4を形成している。前記電解槽1内には多孔性の不溶性電極から成る陽極5とカーボンと撥水性樹脂とを混練して成型して成るガス拡散陰極6が離間して設置され、該ガス拡散陰極6にはその裏面に接合された集電体7により給電される。前記電解槽1は前記ガス拡散陰極6により陽極室8と陰極室9に区画され、陰極室9側の天板には酸素含有ガス供給口10が、又底板には過剰酸素ガス排出口11が設けられている。

【0019】このような構成から成る電解槽1の酸素含有ガス供給口10から空気や酸素等の酸素含有ガスを供給しながら、被処理液導入口2から水道水等の被処理液を供給するとともに酸溶液添加口4から塩酸や硫酸を被処理液中に加える。酸を含む被処理液は電解槽1内に入ると陽極5に接触して酸が酸化されて次亜塩素酸イオンや過硫酸イオンとなり、供給された酸自体より強い酸化力により前記被処理液の処理を行う。一方電解槽1の陰極6側では、供給される酸素含有ガスの還元により過酸化水素が生成し、この過酸化水素によっても被処理液の処理が行われる。このように被処理液は過酸化水素と酸イオンの両者による殺菌処理を受けることにより従来より高効率で電気化学的に処理される。更に電解槽内の陰極周辺にも酸が存在するため金属イオンが還元されて陰極表面に析出しにくく、従って陰極の機能が損なわれにくく、長期間に渡って安定した操業が可能になる。

【0020】図2は本発明装置である水処理用電解槽の一例を示す縦断面図である。水処理用電解槽1Aは、陰極6の陽極5側の面にイオン交換膜12を密着させたこと及び後述するアルカリ溶液添加口を設置したこと以外は図1と同じ構成であり、説明を省略する。隔膜式電解槽13は、陰イオン交換膜14及び陽イオン交換膜15により陽極室16-中間室17-陰極室18に区画され、陽極室16内には多孔性陽極19が又陰極室18内には多孔性陰極20がそれぞれ設置されている。中間室17の底板には無機塩溶液供給口21が形成され、陽極室天板には酸溶液循環口22が、中間室天板には塩溶液取出口23が、陰極室天板にはアルカリ溶液循環口24がそれぞれ形成されている。隔膜式電解槽13の陽極室16で生成する次亜塩素酸等の酸イオンは酸溶液循環口22から前記水処理用電解槽1Aの酸溶液添加口4に循環し被処理液中に添加される。他方隔膜式電解槽13の陰極室18で生成する水酸イオン等のアルカリは、アルカリ溶液循環口24から、前記水処理用電解槽1Aの処理済水取出口3から分岐するアルカリ溶液添加口

25に循環し、酸溶液添加口4からの酸添加による処理済水の液性を酸性から中性に戻す役割を果たす。

【0021】図3は、本発明方法で使用できる水処理用電解槽の他の一例を示す縦断面図である。図3中、水処理用電解槽1は、酸溶液添加口4を除去したこと以外は図1の電解槽と同一の構成であり、説明を省略する。水処理用電解槽1の被処理液導入口2の上流側には、上下の多孔板26により形成される空間内に粒状のキレート樹脂27が充填された円筒状のキレート塔28が接続され、該キレート塔28の入口29側から処理前の被処理液が導入されキレート樹脂27と接触して脱イオンされてキレート塔28の出口30側から取出され、前記水処理用電解槽1の被処理液導入口2から該電解槽1に供給され、前述の通り処理される。この装置では、電解槽1で水処理を行う前にキレート塔28により被処理液中に存在する各種イオンを除去しているため、電解槽1から取出される被処理液の純度が大きく向上し、かつ電解槽1に流入する被処理液中の不純物が減少するため、電極を始めとする電解槽内の部材の腐食が減少して長寿命化が達成できる。

【0022】

【実施例】次に本発明に係る水処理装置を使用する被処理液処理方法の実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【0023】実施例1

酸化イリジウム(IrO_2)触媒を 10 g/m^2 となるように熱分解法によりチタン多孔板に担持した不溶性電極を陽極とした。触媒である黒鉛粉末(東海カーボン株式会社製、TGP-2)をPTFE樹脂と混練し、 330°C で焼成した 0.5 mm 厚さのシートを酸素ガス電極とした。隔膜を設けず、前記陽極及び陰極を極間距離 5 mm で設置し、電解有効面積が 20 cm^2 である図1に示す水処理用電解槽を構成した。該電解槽の前記陽極及び陰極間に水道水(被処理液)を毎分 1000 ml 供給し、かつ陰極側のガス室に空気を毎分 20 ml 供給した。前記水道水には電解槽入口手前で 1 M の塩酸を毎分 1 ml 添加し、 pH を3とした。温度を 25°C とし、 2 A の電流を流したところ、槽電圧は 14 V であり、出口からは 3 ppm の次亜塩素酸が電流効率約 10% で得られかつ 10 ppm の過酸化水素が電流効率約 50% で得られた。この電解槽を 500 時間の連続運転に供したところ、両電流効率はそれぞれ 8% 及び 40% にそれぞれ減少したものの電解は継続できた。

【0024】実施例2

陽極として導電性ダイヤモンド触媒(硼素ドーブ濃度 100 ppm)を形成したチタン製の多孔性陽極を用いたこと以外は実施例1と同様の水処理用電解槽を構成した。該電解槽の前記陽極及び陰極間に水道水を毎分 1000 ml 供給し、かつ陰極側のガス室に空気を毎分 10 ml 供給した。前記水道水には電解槽入口手前で 1 M の塩酸を間欠的に毎分 1 ml 添加した。温度を 25°C とし、 2 A の電流を流したところ、槽電圧は 18 V であり、出口からは 3 ppm の次亜

塩素酸が電流効率約10%で得られかつ10ppmの過酸化水素が電流効率約50%で得られた。又0.3ppmのオゾン水が電流効率1%で生成していることを紫外線吸収スペクトルにより確認した。

【0025】実施例3

陰イオン交換膜としてトクヤマ株式会社製のAMSを、陽イオン交換膜としてトクヤマ株式会社製のCMSをそれぞれ使用して、図2に示した3室型電解槽を構成した。電解面積は20cm²であった。この電解槽の中間室に5Mの硫酸ナトリウム水溶液を供給して30A/dm²で電解し、陽極室出口から1Mの硫酸と陰極室出口から1Mの水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ電流効率50%で得た。実施例2と同様の無隔膜水処理用電解槽を構成し、空気をガス室に毎分20mlで又被処理液を陽極と陰極間に毎分1000mlでそれぞれ供給し、かつ前述の1Mの硫酸を前記無隔膜電解槽の入口手前で間欠的に毎分1mlの割合で被処理液に添加した。温度を25℃とし、2Aの電流を流したところ、槽電圧は16Vであり、出口からは1ppmの過硫酸が電流効率約1%で得られかつ10ppmの過酸化水素が電流効率約50%で得られた。又0.1ppmのオゾン水が電流効率0.3%で生成していることを紫外線吸収スペクトルにより確認した。

【0026】実施例4

陽極と陰極の間に隔膜(湯浅株式会社製、ユミクロン)を挿入したこと以外は実施例1と同様の水処理用電解槽を構成し、温度を25℃とし、2Aの電流を流したところ、槽電圧は15Vであり、出口からは5ppmの次亜塩素酸が電流効率約15%で得られかつ12ppmの過酸化水素が電流効率約60%で得られた。

【0027】比較例1

塩酸を添加しなかったこと以外は実施例1と同様の電解槽を構成し同一条件で電解を行ったところ、初期の槽電圧は50Vであり、出口からは3ppmの次亜塩素酸が電流効率約10%で得られかつ10ppmの過酸化水素が電流効率約50%で得られた。しかしながらこの槽を20時間の運転に供したところ、電流効率はそれぞれ5%及び20%へ次第に減少し、電圧は60Vに達した。電解後に陰極表面を観察したところ、カルシウム及びマグネシウムの化合物の析出が観察された。

【0028】実施例5

陽極として導電性ダイヤモンド触媒(硼素ドーブ濃度100ppm)を形成したチタン製の多孔性陽極を用いたこと以外は実施例1と同様の水処理用電解槽を構成した。電解槽の入口手前でキレート樹脂Na型(200ml)を入れ、水道水を毎分1000mlで供給した。温度を25℃とし、0.2Aの電流を流したところ、槽電圧は55Vであり、出口からは0.1ppmの次亜塩素酸が電流効率約3%で得られ、かつ5ppmの過酸化水素が電流効率約25%で得られた。又0.1ppmのオゾン水が効率0.3%で生成していることを紫外線吸収スペクトルにより確認した。電解後に陰

極表面を観察したところ、カルシウム、マグネシウムの析出は認められなかった。

【0029】

【発明の効果】本発明は、陰極に酸素含有ガスを供給しながら酸を含む被処理液に通電し、生成する過酸化水素及び酸化生成物により前記被処理液を電気化学的に処理することを特徴とする水処理方法である。本発明方法によると、被処理液の電気化学処理に使用される薬剤が過酸化水素と次亜塩素酸等の酸化生成物の2種類になり、前記被処理液の処理を更に効率的に行える。又前記酸化生成物を陰極室側にも添加すると金属イオンの還元による金属水酸化物析出が抑制でき、陰極の交換等を行わずに長期間運転を継続できる。又前記酸化生成物の原料である無機酸は電解質であるため、電圧を低減させる効果がある。

【0030】前記酸化生成物は、無機酸を被処理液に添加して該無機酸を電解して合成でき、このようにして合成される例えば次亜塩素酸や過硫酸は強い殺菌力を有し、過酸化水素との相乗効果はより大きくなる。本発明では陰極としてガス拡散電極を、陽極として導電性ダイヤモンドをそれぞれ使用でき、ガス拡散電極はガス供給及びガス排出が円滑になって反応効率が高まるとともに、導電性ダイヤモンドは水処理活性が高く、不純物の陽極表面への析出による効率低下を防止できる。又被処理液が電解槽内に供給される前にキレート樹脂等を使用して脱イオンしておくことと処理後の被処理液の純度が向上するとともに電極等の電解槽部材の腐食が抑制されて長寿命化が達成できる。

【0031】本発明に係る水処理装置は、無機塩を電解して酸とアルカリを合成する隔膜式電解槽、及び陰極に酸素含有ガスを供給して生成する過酸化水素により被処理液導入口から供給される被処理液を電気化学的に処理し処理済水を処理済水取出口から取出す水処理用電解槽を含んで成り、前記隔膜式電解槽の酸溶液及びアルカリ溶液を前記被処理液導入口及び処理済水取出口のそれぞれに供給することを特徴とする水処理装置である。この装置を使用すると、前記隔膜式電解槽で生成する酸を前述の通り酸化生成物製造用に使用するとともに同時に得られるアルカリを酸性になっている水処理用電解槽で得られる被処理液の中和に使用でき、該被処理液の水質保持に貢献できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法で使用できる水処理用電解槽の一例を示す縦断面図。

【図2】本発明装置である水処理用電解槽の一例を示す縦断面図。

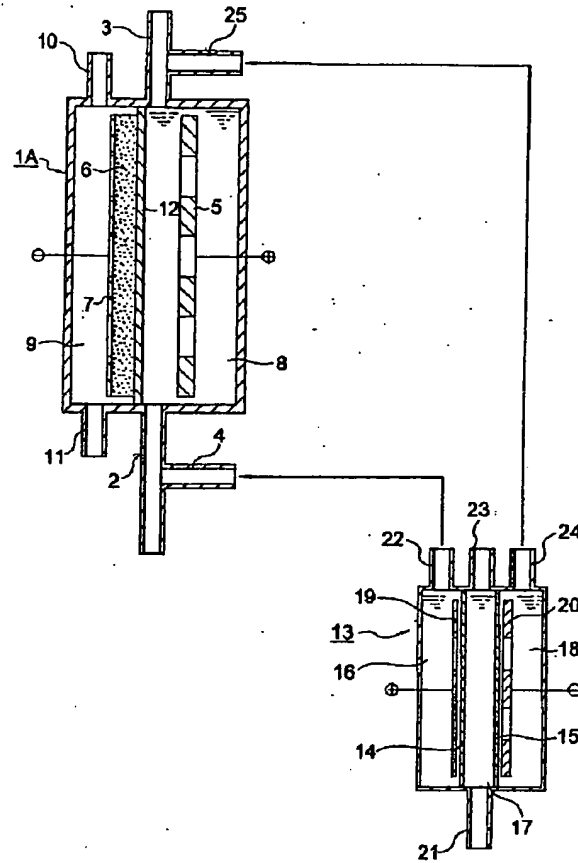
【図3】本発明方法で使用できる水処理用電解槽の他の一例を示す縦断面図。

【符号の説明】

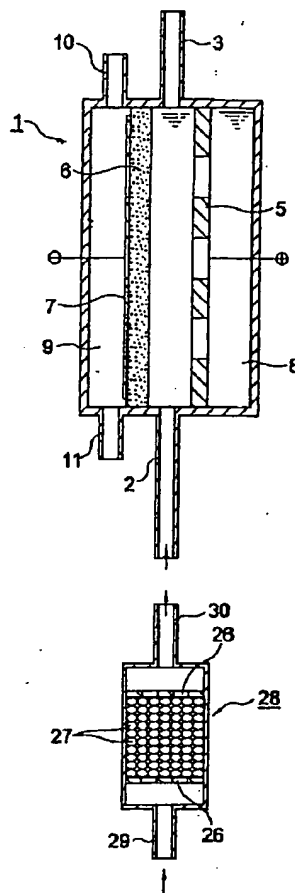
1 水処理用電解槽

- | | |
|----|-----------|
| 7 | 集電体 |
| 8 | 陽極室 |
| 9 | 陰極室 |
| 10 | 酸素含有ガス供給口 |
| 11 | 過剰酸素ガス排出口 |

【図 2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成12年1月19日(2000. 1. 19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 陰極に酸素含有ガスを供給しながら、多価のカチオンを予め除去した被処理液に通電し、生成する過酸化水素及び酸化生成物により前記被処理液を電気化学的に処理することを特徴とする水処理方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C02F 1/50

識別記号

540

550

560

F I

C02F 1/50

テマコード(参考)

540B

550D

560F

1/72

1/72

Z

1/76

1/76

A

1/78

1/78

C25B 1/26

C25B 1/26

C

1/30
11/03
11/06
15/08 3 0 2

1/30
11/03
11/06 Z
15/08 3 0 2

(72)発明者 錦 善則
神奈川県藤沢市藤沢1丁目1番の23の304

Fターム(参考) 4D025 AA09 AB03 BA08 BA17 DA06
4D050 AA02 AA04 AA15 AB06 BB02
BB06 BB09 BB13 BC10 BD04
BD08 CA08 CA10 CA13
4D061 DA03 DA08 DA09 DB01 DB09
DB19 DC03 DC06 EA02 EB13
EB29 EB30 EB31 EB35 EB39
ED12 ED20 FA08 GC14
4K011 AA12 AA16 AA21 AA23 AA29
AA30 AA65 BA04 CA04 DA01
DA05
4K021 AA01 AA09 AB07 AB15 BA02
BA05 BB03 BC09 CA01 CA09
DA13 DB12 DB16 DB18 DB19
DB31 DC07